

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/045547 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B01J 29/06

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/04019

(22) Date de dépôt international :  
22 novembre 2002 (22.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01204535.7 26 novembre 2001 (26.11.2001) EP  
01403100.9 3 décembre 2001 (03.12.2001) EP  
01403099.3 3 décembre 2001 (03.12.2001) EP

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
ATOFINA RESEARCH [BE/BE]; Zone industrielle C,

B-7181 Senefte (Felly) (BE). PEUGEOT CITROEN  
AUTOMOBILE S.A. [FR/FR]; 62, bld Victor Hugo,  
F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR). RHODIA ELEC-  
TRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. - 26, rue  
Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR). TECHNISCHE  
UNIVERSITEIT DELFT [NL/NL]; Faculteit Technis-  
che Natuurwetenschappen, Lorentzweg 1, NL-2628 CJ  
Delft (NL). UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES  
[BE/BE]; CP 243, Campus Plaine ULB, B-1050 Bruxelles  
(BE).

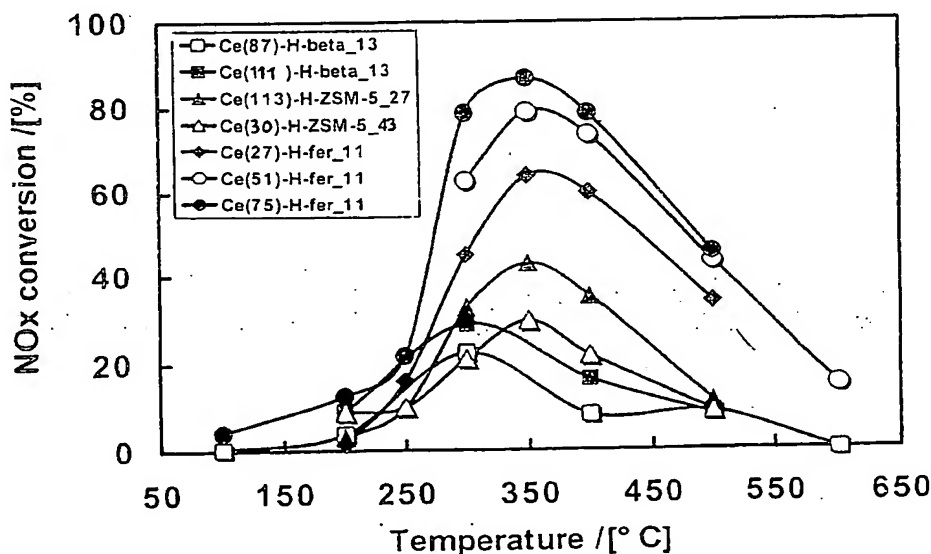
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BLAN-  
CHARD, Gilbert [FR/FR]; 5, allée des Acacias, F-60330  
Lagny-le-Sec (FR). VAN DEN BLEEK, Cor [NL/NL]; c/o  
Technische universiteit DELFT, Lorentzweg 1, NL-2628  
CJ Delft (NL). CALIS, Hans, Peter [NL/NL]; c/o Tech-  
nische universiteit Delf, Lorentzweg 1, NL-2628 CJ Delft

[Suite sur la page suivante]

(54) Titre: COMPOSITION BASED ON A FERRIERITE AND ITS USE IN A GAS TREATMENT METHOD FOR REDUCING  
NITROGEN OXIDE EMISSIONS

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'UNE FERRIERITE ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE DE TRAITEMENT  
DE GAZ POUR LA REDUCTION DES EMISSIONS DES OXYDES D'AZOTE



(57) Abstract: The invention concerns catalytic compositions comprising a zeolite and methods for reducing nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) using said catalytic compositions. The inventive catalytic compositions comprise a ferrierite type zeolite (FER), which has been subjected to an ion-exchange with a rare earth selected among cerium, praseodymium, samarium, terbium, europium and ytterbium, said zeolite capable of being in particular Ce-H-Fer. Said compositions are very active in selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction even if the reaction is produced in the presence of water and sulphur compounds.

[Suite sur la page suivante]

WO 03/045547 A2



(NL). KRUSE, Norbert [BE/BE]: c/o université libre de Bruxelles, CP 243, Campus Plaine ULB, B-1050 Bruxelles (BE). NOIROT, Rémi [FR/FR]: Résidence Bellerive, Appartement 47 -, 10, rue des Pavillons, F-92800 Puteaux (FR). TACHON, Denis [BE/BE]: c/o Université Libre de Bruxelles, CP 243, Campus Plaine ULB, B-1050 Bruxelles (BE). SEIJGER, Germaine [NL/NL]: c/o Technische Universiteit Delft, Lorentzweg 1, NL-2628 CJ Delft (NL).

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions catalytiques comprenant une zéolite ainsi que des procédés pour la réduction d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) utilisant ces compositions catalytiques. Les compositions catalytiques de l'invention comprennent une zéolite du type ferriérite (FER), laquelle a subi un échange d'ions avec une terre rare choisie parmi le cérium, le praséodyme, le samarium, le terbium, l'euporium et l'ytterbium, cette zéolite pouvant être en particulier du Ce-H-FER. Ces compositions sont très actives dans la réduction catalytique sélective de  $\text{NO}_x$  même si la réaction est réalisée en présence d'eau et de composés soufrés.

COMPOSITION A BASE D'UNE FERRIERITE ET SON UTILISATION  
DANS UN PROCEDE DE TRAITEMENT DE GAZ POUR LA REDUCTION  
DES EMISSIONS DES OXYDES D'AZOTE

La présente invention concerne des compositions catalytiques  
5 comprenant une zéolite ainsi que des procédés en vue de la réduction  
d'oxydes d'azote (NOx) employant ces compositions catalytiques.

Les zéolites échangées avec des métaux sont généralement  
considérées comme des catalyseurs prometteurs pour la réduction des  
NOx. De nombreuses combinaisons spécifiques de types de zéolite et de  
10 métaux échangés ont été examinées pour en connaître l'applicabilité dans  
l'extraction de NOx par réduction catalytique sélective (RCS). Dans le  
procédé RCS, le gaz contenant des NOx est mis en contact avec le  
catalyseur zéolite à une température appropriée en présence d'un agent  
réducteur afin de réduire les NOx et les transformer en de l'azote non  
15 nocif.

Cependant, on recherche toujours des catalyseurs plus actifs, en  
particulier des catalyseurs de RCS qui puissent être utilisés dans la  
réduction de NOx dans des gaz riches en oxygène, tels que l'effluent de  
moteurs à mélange pauvre. Un autre aspect tient au fait que ces  
20 catalyseurs doivent conserver leur activité en présence d'eau, situation qui  
se présente le plus souvent dans le cas pratique de gaz contenant des  
NOx. On sait que la présence d'eau diminue l'activité des catalyseurs  
zéolite, et ce surtout à des températures élevées. Cela est également vrai  
de composés soufrés, lesquels sont aussi le plus souvent présents dans  
25 des gaz contenant des NOx dans les situations concrètes.

Un objet de la présente invention est donc de proposer une  
composition catalytique qui puisse être employée dans la RCS de NOx. Un  
autre objet est de trouver un tel catalyseur, susceptible d'être employé  
dans la RCS de NOx présents dans des gaz contenant une quantité  
30 relativement importante d'oxygène, c'est-à-dire 2 % d'oxygène par volume

ou davantage. En outre, la composition catalytique doit être capable de réduire les NOx dans une large fenêtre de température et/ou à des températures relativement basses. L'effet de la présence d'eau et/ou de composés de soufre dans un mélange gazeux contenant des NOx doit également être minime sur l'activité du catalyseur.

Fait surprenant, on a constaté que ces objectifs et d'autres encore peuvent être remplis par une composition catalytique contenant une zéolite de type spécifique, qui est échangée avec un type spécifique d'ions métalliques. Ainsi, un premier aspect de la première invention concerne une composition catalytique comprenant une zéolite de type ferriérite, c'est à dire ayant une topologie de réseau FER, échangée avec une terre rare choisie parmi le cérium, le praséodyme, le samarium, le terbium, l'euporium et l'ytterbium.

Les zéolites de topologie de réseau FER utilisées dans la présente invention sont des zéolites connues qui peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Les matériaux appartenant au groupe à réseaux isotypiques FER sont par exemple la ferriérite, la ferriérite monoclinique, la ferriérite siliceuse, le ZSM-35, l'ISI-6 et le Sr-D, et d'autres encore. Dans la présente description, l'abréviation « FER » désigne un matériau ayant la topologie FER, tandis que « ferriérite » (parfois désignée par l'abréviation « fer » ou « Fer ») désigne une zéolite synthétique ou naturelle. La ferriérite synthétique est parfois désignée ZSM-35.

Comme les autres zéolites, une zéolite de type FER est un matériau cristallin, dont le réseau peut être visualisé comme étant composé de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub> interconnectés. On peut la représenter par la formule générale M<sub>x/n</sub>[Al<sub>x</sub>Si<sub>36-x</sub>O<sub>72</sub>] dans laquelle M représente un ion positif de valence +n dont la charge ionique compense la charge négative résultant de l'Al dans le réseau ; et x est un entier qui reflète le rapport Si/Al. Selon la présente invention, x est supérieur à zéro. De préférence, 0,35 < x < 6, ce qui correspond à un rapport de Si/Al de 5 à 100 environ (rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 10 à 200).

Les matériaux synthétiques de type FER tels que synthétisés contiennent généralement les ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup> comme cations compensateurs.

On utilise tout particulièrement dans le cadre de la présente invention une zéolite du type H-FER, de préférence du type H-ZSM-35.

Dans la présente invention, la zéolite de type FER a fait l'objet d'un échange d'ions avec l'ion métal désiré. Les procédés d'échange d'ions des zéolites sont connus en tant que tels. Le procédé d'échange d'ions comprend la mise en contact d'une forme appropriée de la zéolite avec une solution de l'ion à échanger, moyennant quoi, dans des conditions appropriées (notamment de température et de concentration) les ions présents dans le réseau de zéolite (tels que des ions  $H^+$ , ammonium, sodium ou calcium) sont échangés contre l'ion de la solution. Le taux d'échange peut être contrôlé en choisissant les conditions du procédé d'échange d'ions, en particulier en choisissant la durée de l'échange, la concentration ionique de la solution, la température et/ou le nombre des étapes d'échange subséquentes.

Le taux d'échange est exprimé comme quantité de métal de la solution qui remplace l'espèce cationique présente à l'origine dans le réseau. Par exemple si l'on prend comme matériau de départ un H(100)-FER (c'est-à-dire un matériau dans lequel chaque charge négative résultant de la présence d'une espèce alumine dans le réseau FER est compensée par une espèce  $H^+$ ), un taux d'échange de 100 % avec  $Ce^{3+}$ , par exemple, se rapporte au procédé dans lequel, pour 3 mol de  $H^+$ , 1 mol de  $Ce^{3+}$  est échangé. On obtient ainsi le matériau Ce(100)-FER. La quantité d'échange de la zéolite échangée peut être évaluée notamment par analyse ICP/AAS (acronyme anglais pour Inductively Coupled Plasma/Atomic Absorption Spectrometry, spectrométrie par absorption atomique/plasma à couplage par induction) où les teneurs en Al et Ce sont déterminées par ICP et la teneur en Si est déterminée par AAS. A partir de cette analyse, on peut calculer le taux d'échange. On peut noter qu'avec les zéolites de type FER ainsi qu'avec d'autres zéolites, il est également possible de faire subir un « suréchange » à la zéolite. En utilisant par exemple du  $NH_4^+$  (100)-FER comme matériau de départ, on peut obtenir des taux d'échange de Ce montant jusqu'à 260 % ou plus. On peut noter cependant que la nature exacte du Ce suréchangé (soit sa valence ou son taux d'oxydation) dans le réseau de zéolite n'est pas connue avec précision.

Le procédé d'échange d'ions peut par exemple être exécuté en préparant une solution aqueuse d'un sel du métal à échanger, par exemple un nitrate ou un acétate. Les concentrations préférées varient de 0,01 à 1

M. Cette solution est alors mise en contact avec la zéolite de type FER, laquelle peut par exemple se présenter sous forme de poudre ou de pastilles, de préférence à des températures élevées de 60°C à 99°C, et de préférence dans la fourchette de 90°C à 98°C. Lorsque l'échange est achevé au degré voulu, la zéolite de type-FER échangée est séparée de la solution, par exemple par filtration, puis est séchée. Lorsqu'elle est sèche, la zéolite peut subir une étape de calcination prévoyant un traitement à température élevée de 500°C à 600°C environ. Les zéolites de type protonique (par exemple H-FER) peuvent être obtenues en partant d'une forme cationique dégradable, par exemple  $\text{NH}_4^+\text{FER}$ . A la calcination, les cations  $\text{NH}_4^+$  se dégraderont pour former du  $\text{H}^+$ , donnant ainsi la forme-H. Les zéolites comportant des cations de types différents dans le réseau, par exemple Ce-H-FER, peuvent être obtenues en amorçant l'échange soit à partir de la forme H, soit à partir de la forme  $\text{NH}_4^+$ . Dans les deux cas, on obtiendra la forme Ce-H après la calcination.

Il est également possible de préparer la zéolite échangée de type FER par une technique d'échange d'ions à l'état solide. À cette fin, la zéolite de type FER et le sel de la terre rare sont mélangés à sec. Le mélange est ensuite porté à une température de l'ordre de 600°C ou plus pour obtenir la zéolite échangée de type FER.

Au lieu d'utiliser de la zéolite de type FER en poudre ou éventuellement en pastilles comme matériau de départ pour le procédé d'échange, il est également possible d'utiliser une zéolite qui a été préparée in situ sur un substrat, par exemple un monolithe, notamment en utilisant les procédés décrits dans WO-A-94/09902 et WO-A-98/06495. Dans ces procédés, on prépare des revêtements de zéolite en mettant une surface d'un substrat, lequel peut par exemple être un monolithe métallique ou céramique, en contact avec une solution comprenant les ingrédients nécessaires pour les zéolites de type FER. Par la suite, on effectue la cristallisation de la zéolite de type FER in situ en soumettant la solution et le substrat à des conditions de cristallisation, sur quoi le revêtement à base de zéolite est formé. La zéolite de type FER contenue dans ce revêtement peut alors subir un procédé d'échange d'ions tel que décrit plus haut.

Comme terre rare pour l'échange de la zéolite, on utilise tout particulièrement le cérium.

Les compositions telles que décrites ci-dessus peuvent être utilisées comme catalyseur ou support de catalyseurs.

Elles peuvent être utilisées tout particulièrement dans le traitement des gaz.

5 Plus précisément, la zéolite de type FER échangée obtenue à l'aide de la présente invention, possède une activité remarquable dans la RCS de NOx en présence d'oxygène, comme le montreront les exemples qui vont suivre. Ce haut degré d'activité est également observé en présence d'eau, ce qui est encore plus surprenant compte tenu des comptes-rendus  
10 publiés concernant l'effet négatif de la vapeur d'eau sur la stabilité de catalyseurs zéolite. Dans des conditions « réelles », c'est-à-dire en utilisant les gaz d'échappement d'un moteur diesel, lesquels contiennent le plus souvent des composés soufrés et de l'eau, on obtient un degré élevé d'activité catalytique pendant une période prolongée.

15 La présente invention concerne ainsi un procédé de traitement de gaz pour la réduction des émissions des oxydes d'azote, qui est caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition catalytique du type de celle décrite dans la présente description. Ce procédé comprend une étape dans laquelle les gaz à traiter sont mis en  
20 contact avec cette composition catalytique à base de zéolite de type FER.

Les gaz contenant des NOx susceptibles d'être traités selon la présente invention sont, par exemple, des effluents d'installations industrielles, notamment des effluents d'installations de production d'acide  
25 nitrique ou d'acide adipique, ou des gaz issus d'unité d'incinération. Les gaz peuvent être aussi ceux issus d'installations stationnaires du type turbines à gaz ou chaudières de centrales thermiques. On peut plus particulièrement traiter les gaz d'échappement de moteurs à combustion interne.

Dans le cas du traitement de gaz d'échappement de moteurs à  
30 combustion interne, la présente invention offre un intérêt particulier pour le traitement par RCS de gaz d'échappement provenant de moteurs à mélange pauvre, en particulier de moteurs à mélange pauvre de type diesel et à essence à injection directe. Les moteurs à mélange pauvre se caractérisent par le fait que la combustion s'y poursuit avec un excédent  
35 d'air, ce qui donne des gaz d'échappement contenant une quantité importante d'oxygène, laquelle peut par exemple être supérieure à 2 % par

volume, particulièrement supérieure à 5 % par volume, plus particulièrement supérieure à 10 % par volume, et typiquement de 5 à 20 % par volume. Il s'agit de gaz qui présentent en permanence un excès d'oxygène par rapport à la valeur stœchiométrique  $\lambda = 1$ . La valeur  $\lambda$  est  
5 corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne.

L'invention s'applique au traitement de gaz qui peuvent contenir ou non un agent réducteur.

L'agent réducteur peut déjà se trouver dans le gaz à traiter, ce qui est  
10 souvent le cas du traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion. En variante, l'agent réducteur peut être ajouté comme courant séparé au courant gazeux. Les agents réducteurs notamment pour la RCS de NOx sont connus de l'art. De préférence, l'agent réducteur sera choisi  
15 parmi des composés organiques, l'ammoniac et/ou l'urée. D'autres agents réducteurs appropriés sont le CO et le H<sub>2</sub>. Les composés organiques préférés comme agents réducteurs sont des hydrocarbures, éventuellement substitués avec un ou plusieurs groupes contenant de l'oxygène. Les groupes hydrocarbonés préférés dans ce contexte sont les alcènes, de préférence des alcènes de 2 à 20 atomes de carbone, et de  
20 manière préférée le propène. D'autres hydrocarbures appropriés sont des gaz ou des liquides choisis parmi les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures éthyléniques, les hydrocarbures acétyléniques, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures des coupes pétrolières tels que le méthane, l'éthane, le propane, le butane, le pentane, hexane,  
25 l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le butadiène, le benzène, le toluène, le xylène, le kérosène, le gazole ou l'essence.

Les hydrocarbures oxygénés qui peuvent être utilisés comme agents réducteurs sont des alcools, tels que les alcools saturés notamment le méthanol, l'éthanol ou le propanol ; les éthers, tels que les oxydes d'éthyle  
30 et de méthyle ; ou des esters tels que l'acétate de méthyle et des cétones.

Il est également possible d'appliquer les catalyseurs de l'invention à des procédés pour la réduction des NOx sans utiliser d'agent réducteur.

Les gaz traités peuvent en outre contenir de l'eau.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition catalytique  
35 utilisée selon la présente invention contient par exemple du Ce-H-FER, à savoir une zéolite FER de type protonique, dans laquelle seule une partie



du  $H^+$  a été échangée contre l'ion du métal terre rare, notamment le cérium.

Le taux d'échange d'ions métal de la zéolite FER telle qu'utilisée dans la composition catalytique de la présente invention se situe de  
5 préférence entre 15% et 98%, plus particulièrement entre 30% et 95% et encore plus particulièrement entre 60% et 95%.

Selon une variante, la composition de l'invention telle qu'elle a été décrite plus haut comprend en outre de l'oxyde de cérium.

Cet oxyde de cérium est de préférence un oxyde à surface spécifique  
10 stabilisée, c'est à dire susceptible de présenter une surface de valeur élevée même après calcination à température importante. On entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique  
15 "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

A titre d'exemple, on peut utiliser comme constituant de la composition de l'invention les oxydes de cérium décrits dans les demandes de brevet EP-A-153227, EP-A-239478, EP-A-275733 et qui présentent  
20 généralement des surfaces spécifiques d'au moins  $100m^2/g$ , plus particulièrement d'au moins  $130m^2/g$  après calcination à une température comprise entre  $400^\circ C$  et  $500^\circ C$ . Ces oxydes sont obtenus par hydrolyse d'une solution d'un sel de cérium  $4^+$  en milieu acide et lavage avec un solvant organique (EP-A-153227), par déstabilisation par une base d'un sol de cérium acide (EP-A-239478) ou par traitement thermique d'un  
25 hydroxyde de cérium préparé par réaction d'un sel de cérium et d'une base forte en présence d'ions carboxylates ou par réaction d'une base forte et d'un carboxylate de cérium.

On peut aussi mentionner les oxydes de cérium qui font l'objet de la demande de brevet EP-A-300852 dont la surface spécifique est d'au moins  
30  $15m^2/g$  après calcination à une température comprise entre  $800^\circ C$  et  $900^\circ C$ . Ces oxydes sont obtenus par autoclavage d'un hydroxyde cérique préparé par réaction d'une solution d'un sel de cérium et d'une base. On peut encore citer les oxydes de cérium décrits dans la demande de brevet EP-A-388567 qui présentent aussi une surface spécifique d'au moins  
35  $15m^2/g$  après calcination à une température comprise entre  $800^\circ C$  et  $900^\circ C$  mais dont en outre la surface spécifique après calcination entre

350°C et 450°C est d'au moins 190m<sup>2</sup>/g. Ces oxydes sont obtenus par autoclavage d'un hydroxyde cérique préparé par thermohydrolyse d'une solution d'un sel de cérium IV en milieu basique.

5 Selon une autre variante de l'invention, les compositions de l'invention peuvent contenir, outre la ferriérite échangé et l'oxyde de cérium, de l'oxyde de zirconium.

On utilise là aussi de préférence un oxyde de zirconium à surface spécifique stabilisée.

10 Dans le cas d'une composition selon cette variante, c'est à dire à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium, on peut utiliser ces oxydes sous forme séparée mais aussi sous la forme d'un seul oxyde (oxyde mixte), les oxydes de cérium et de zirconium étant présents ainsi sous forme d'un mélange intime. Plus particulièrement encore, on peut  
15 utiliser un oxyde mixte dans lequel le zirconium est en solution solide dans l'oxyde de cérium. Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X de l'oxyde mixte révèlent au sein de ce dernier l'existence d'une seule phase homogène. Cette phase correspond en fait à celle d'un oxyde cérique CeO<sub>2</sub> cubique cristallisé et dont les paramètres de mailles varient par rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du  
20 zirconium dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

On pourra utiliser plus particulièrement les oxydes sous forme séparée ou mixte dans des quantités telles que le rapport massique oxyde de cérium/oxyde de zirconium est compris entre 1/9 et 9/1.  
25 Préférentiellement, on utilise des oxydes dans lequel l'oxyde de cérium est majoritaire par exemple en une proportion d'oxyde de cérium d'au moins 60% par rapport à l'ensemble oxyde de cérium/oxyde de zirconium.

A titre d'exemple, on peut utiliser un oxyde à base d'oxyde de cérium stabilisé par de l'oxyde de zirconium et tel que décrit dans la demande de  
30 brevet EP-A-207857 et pouvant présenter une surface spécifique stable jusqu'à 10m<sup>2</sup>/g à 900°C. Cet oxyde est obtenu par imprégnation d'un oxyde de cérium par un sel de zirconium suivie d'une calcination.

On peut mentionner aussi les produits à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium décrits dans les demande de brevets EP-A-605274.  
35 Dans ce cas, ces produits sont des solutions solides du zirconium dans l'oxyde de cérium et ils présentent une surface spécifique d'au moins

30m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 800°C. Ces produits sont obtenus par thermohydrolyse d'un mélange de sels de cérium et de zirconium. On peut aussi utiliser les oxydes mixtes décrits dans la demande de brevet EP-A-735984. Ces oxydes présentent un volume poreux total d'au moins 0,6 cm<sup>3</sup>/g dont au moins 40% sont apportés par des pores de diamètre d'au plus 1µm. Ces oxydes ont une surface spécifique d'au moins 40m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 800°C. Ils sont obtenus par précipitation de sels de cérium et de zirconium en présence d'un carbonate ou d'un bicarbonate.

Conviennent aussi les produits décrits dans la demande de brevet WO 97/43214 à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium dans une proportion atomique cérium/ zirconium d'au moins 1 et qui présentent une surface spécifique après calcination 6 h. à 900°C d'au moins 35 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'une capacité de stockage de l'oxygène à 400°C d'au moins 1,5 ml d'O<sub>2</sub>/g. La préparation de ces produits se fait par thermohydrolyse d'un mélange en milieu liquide de composés de cérium et de zirconium, en utilisant une solution de zirconium telle que la quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution vérifie la condition rapport molaire OH/Zr d'au plus 1,65.

On peut aussi utiliser dans le cadre de la présente invention un oxyde mixte de zirconium et de cérium du type décrit dans la demande de brevet européen EP-A- 863846 dans lequel le cérium est présent en solution solide dans l'oxyde de zirconium. Dans ce cas, les spectres en diffraction RX de cet oxyde révèlent l'existence d'une phase unique clairement identifiable et correspondant à celle d'un oxyde de zirconium cristallisé dans le système cubique ou quadratique, traduisant ainsi l'incorporation du cérium dans le réseau cristallin de l'oxyde de zirconium. Cet oxyde mixte présente une surface spécifique d'au moins 30m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 900°C et, selon un mode particulier de réalisation un rapport Zr/Ce égal ou supérieur à 1. Cet oxyde mixte est obtenu par un procédé dans lequel on chauffe à une température supérieure à 100°C un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium IV et où on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique.

Selon une autre variante de l'invention, les compositions peuvent contenir, outre la ferriérite échangé et l'oxyde de cérium, un oxyde d'une terre rare autre que le cérium. Par terre rare on entend les éléments du

groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. Comme terre rare on peut citer plus particulièrement le lanthane, le praséodyme, le néodyme et le gadolinium. Dans le cadre de cette dernière variante, les compositions de l'invention peuvent bien entendu comprendre, outre la ferriérite, trois oxydes en combinaison : un oxyde de cérium, un oxyde de zirconium et un oxyde de terre rare.

On pourra se référer à ce sujet à la demande de brevet EP-A-207857 mentionnée plus haut qui décrit des oxydes de cérium comprenant en outre un oxyde de terre rare ainsi qu'à la demande de brevet WO 97/43214 mentionnée précédemment qui décrit aussi des compositions ternaires d'oxydes de cérium, de zirconium et d'une terre rare.

Toutes les proportions respectives des constituants de la composition de l'invention (ferriérite, oxyde de cérium, éventuellement oxyde de zirconium et/ou oxyde de terre rare) peuvent être envisagées. Cependant, la proportion en masse de zéolite de type ferriérite peut être comprise plus particulièrement entre 20% et 80% par rapport à l'ensemble de la composition.

On peut mentionner plus particulièrement le cas des compositions qui comprennent de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de zirconium, dont la proportion en masse de zéolite de type ferriérite est comprise entre 40 et 60%, la zéolite présentant un taux d'échange avec le cérium compris entre 70 et 95%. Dans ce cas, les compositions présentent généralement, lorsqu'elles sont utilisées au traitement de gaz contenant des oxydes d'azote, un effet d'élimination élevé de ces oxydes sur une plage de température large.

Comme autre mode de réalisation particulier, on peut aussi mentionner les compositions qui comprennent de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de zirconium, dont la proportion en masse de zéolite de type ferriérite est comprise entre 20 et 30%, la zéolite présentant un taux d'échange avec le cérium compris entre 50 et 70%.

Les compositions de l'invention à base de la ferriérite échangée et d'un oxyde de cérium et en outre éventuellement d'un oxyde de zirconium et/ou d'un oxyde de terre rare peuvent être préparées par mélange physique de la zéolite de type ferriérite et du ou des oxydes.

Il a été constaté que pour les variantes qui viennent d'être décrites à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et/ou d'un autre oxyde l'activité de ces compositions est particulièrement remarquable aux températures inférieures, par exemple de 100 à 250°C. Dans le cas plus particulier des compositions décrites immédiatement ci-dessus (à base d'oxyde de cérium et de zirconium en proportion en masse de 20% à 30% avec une zéolite de type ferriérite présentant un taux d'échange avec le cérium compris entre 50 et 70%), celles-ci présentent un début d'activité à des températures basses, vers 190°C environ et un taux maximum de conversion des NOx qui se situe dans des températures basses, vers 300°C environ.

On notera que les catalyseurs de l'invention comprenant une composition à base de zéolite de type ferriérite échangée et d'oxyde de cérium conviennent plus particulièrement au traitement des gaz d'échappement issus d'installations stationnaires, de moteurs de poids-lourds ou d'autocars et de moteurs essence lean-burn de voitures de tourisme. Les catalyseurs comprenant une composition à base de zéolite de type ferriérite échangée et d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium conviennent plus particulièrement au traitement des gaz d'échappement issus de moteurs diesel de voitures de tourisme, notamment les moteurs à injection directe à rampe commune d'injection.

La composition catalytique peut être présentée sous diverses formes telles que granulés, billes, cylindres ou nid d'abeille de dimensions variables. La composition peut être utilisée sous forme de pastilles sur lit tassé ou appliquée sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, c'est à dire notamment des supports inertes thermiquement. Ce support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins.

La composition peut aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) constitué par, ou comprenant cette composition, le revêtement étant disposé sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mise en suspension de la composition,

éventuellement en mélange avec un support du type précité, suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

Les systèmes sont montés d'une manière connue dans les pots d'échappement des véhicules dans le cas de l'application au traitement des gaz d'échappement.

Dans une autre mode de réalisation de l'invention, la composition comprend en outre une zéolite échangée avec du platine. Cette zéolite peut être plus particulièrement une zéolite de type ferrière (FER) ayant subi un échange d'ions avec du cérium notamment. Cette variante peut être mise en œuvre dans un système catalytique sous forme d'un mélange physique déployé sur un lit. En variante, ce mode de réalisation peut être mis en œuvre sur deux lits catalytiques distincts ou plus, avec un premier lit qui contient une composition catalytique avec la zéolite FER échangée de la manière décrite plus haut et un deuxième lit qui contient une zéolite échangée avec du platine. Les lits utilisés dans ce mode de réalisation peuvent également être sous la forme d'un monolithe. Selon ce mode de réalisation, l'activité de réduction de NO<sub>x</sub> peut être accrue, en particulier dans la plage de température de 150 à 250°C ou à des températures inférieures, afin d'élargir la fenêtre de températures dans laquelle les compositions de la présente invention donnent une activité catalytique. Comme la zéolite à échange de platine peut agir comme catalyseur d'oxydation, oxydant les hydrocarbures, en particulier à des températures élevées, il est préférable de placer la zéolite échangée au platine dans un lit maintenu à une température peu élevée, de préférence inférieure à 180°C, de préférence inférieure à 150°C. La zéolite échangée au platine peut être de type FER. D'autres types de zéolite, par exemple ZSM-5 ou bêta, peuvent également être utilisés à cette fin. Dans la mise en œuvre du procédé de traitement des gaz avec une composition selon le dernier mode de réalisation qui vient d'être décrit, le premier lit peut être disposé en amont du second par rapport au sens d'écoulement des gaz traités.

Les températures préférées pour la mise en œuvre des procédés selon l'invention varient de 100 à 500°C et de préférence de 150 à 450°C et encore plus particulièrement entre 250°C et 400°C.

Des valeurs typiques de vitesse spatiale horaire de gaz (GHSV - Gas Hourly Space Velocity) auxquelles le procédé de l'invention est appliqué varient de 20000 à 200000 h<sup>-1</sup>, de préférence de 30000 à 100000 h<sup>-1</sup>, et de

manière préférée entre toutes, de 40000 à 80000 h<sup>-1</sup> environ. La valeur du GHSV est calculée par la relation : {débit volumique du gaz en m<sup>3</sup>/h (à T = 0°C et à la pression atmosphérique)/(volume de lit catalytique en m<sup>3</sup>)}.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

5

### Exemples

#### Zéolites de départ

Le rapport Si/Al est indiqué après le soulignement. Par exemple NH<sub>4</sub>-  
10 FER\_11 désigne une zéolite de type ferrière dans la forme NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ayant un rapport Si/Al de 11.

- ferrière NH<sub>4</sub> (ZSM-35), CLA 27736 Shell/Zeolyst (NH<sub>4</sub>-fer\_11)
- H-ZSM-5, PQ Corporation, Pays-Bas, (H-ZSM-5\_27, H-ZSM-5\_45)
- H-bêta, CU Chemie Uetikon AG, Suisse, (H-bêta\_13)

15

#### Échange d'ions

L'échange d'ions dans des zéolites diverses avec des ions  
métalliques divers est effectué à 90°C. Pour obtenir de la Ce-H-zéolite, de  
la NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-zéolite est partiellement échangée avec du Ce. Après séchage, le  
20 produit est calciné, sur quoi les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> non échangés sont convertis en  
ions H<sup>+</sup>, ce qui permet de former la Ce-H-zéolite.

Pour l'échange d'ions avec Ce, de l'acétate de cérium (III) (99,9 %  
Sigma-Aldrich) est utilisé. On utilise également du nitrate d'argent (1,010 M  
standard volumique dans de l'eau, Sigma-Aldrich), de l'hydroxyde de tétra-  
25 amineplatine (II) hydraté (57,68 % Pt, Strem Chemicals), de l'acétate de  
cuivre (II) monohydrate (J.T. Baker) et de l'acétate de cobalt tétrahydrate  
(pureté >99%, Fluka Chemica) pour l'échange des métaux  
correspondants. Pour l'échange avec des ions métalliques, des  
échantillons d'environ 20 g de poudre sèche de zéolite sont échangés  
30 dans un litre de solution. La zéolite est ajoutée à la solution de sel  
d'échange dans de l'eau déminéralisée. Lorsque l'échange se fait au-  
dessus de la température ambiante, on utilise un équipement de verre de  
quartz, équipé d'une colonne à reflux et d'un régulateur de température. La  
zéolite est ajoutée à la solution lorsque la température de 90°C a été

atteinte. Tous les échanges sont effectués sous agitation magnétique continue.

Après la durée d'échange voulue, la solution d'échange est séparée de la poudre de zéolite à l'aide d'un entonnoir de Büchner. Si l'on veut par la suite répéter la procédure d'échange avec une solution d'échange fraîche, on ajoute l'échantillon humide de zéolite directement à la solution fraîche.

Certains échantillons de zéolite échangée sont préparés par traitement avec une solution de nitrate d'argent. Dans la préparation de l'échange d'ions, les effets de la molarité de la solution d'échange, de la température, de l'intervalle de temps et du renouvellement de la solution sont étudiés. Dans la littérature, l'échange avec le nitrate d'argent se fait généralement à température ambiante.

Dans le cas du co-échange de H-ferriérite et de H-bêta avec du cérium et de l'argent, les échantillons sont premièrement traités avec de l'acétate de cérium à 90°C puis avec du nitrate d'argent à température ambiante, et inversement. Entre les échanges, de petits échantillons sont prélevés pour analyse ICP/AAS afin de suivre les progrès de l'échange.

La Pt-H-ferriérite est préparée en échangeant 17 g de  $\text{NH}_4$ -ferriérite séchée avec 1 litre d'une solution 0,035 M de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$  dans de l'eau déminéralisée pendant 24 h à la température ambiante. L'analyse élémentaire ICP/AAS donne la teneur en platine. On admet que le platine n'est présent que sous sa forme oxyde (soit  $\text{PtO}_3$ ) et non sous sa forme ionique. Pour cette raison, la teneur en platine ne sera exprimée qu'en pour cent pondéral de platine.

Pour obtenir des zéolites échangées au cuivre, de la H-ferriérite séchée (20 g) est échangée avec 1 litre d'une solution 0,03 M d'acétate de cuivre dans de l'eau déminéralisée à la température ambiante. Deux échantillons sont préparés, l'un par échange unique d'une durée de 4 h, l'autre par renouvellement de la solution d'échange après 4 h et répétition de la procédure pendant 4 h supplémentaires.

La préparation de zéolites échangées au cobalt est effectuée en échangeant de la H-ferriérite séchée (20 g) avec 1 litre d'une solution 0,03 M d'acétate de cobalt dans de l'eau déminéralisée à 80°C. Deux échantillons sont préparés, l'un par échange unique d'une durée de 4 h,



l'autre par rafraîchissement de la solution d'échange après 4 h et répétition de la procédure pendant 4 h supplémentaires.

Lorsque la procédure d'échange est terminée, chaque échantillon est lavé soigneusement avec 5 à 6 litres d'eau déminéralisée et séché pendant la nuit à 120°C. Ensuite, chaque échantillon est calciné à 600°C pendant 6 h (montée en température 5°C/mn) et refroidi lentement à la température ambiante (descente de température < 5°C/mn).

Pour l'essai de catalyseur, les poudres de catalyseur sont comprimées en pastilles, broyées et tamisées pour donner une fraction de taille souhaitée.

#### Caractérisation des catalyseurs

Après calcination, les catalyseurs préparés sont analysés pour en doser les éléments Al, Ce, Pt, Cu et Co par analyse ICP (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, Perkin Elmer Optima 3000 DV radial) et pour en doser le Si par analyse à la flamme AAS (Atomic Absorption Spectroscopy, Perkin Elmer 2380).

Afin de préparer l'échantillon pour analyse, 50 mg du catalyseur sont dissous dans 50 g d'une solution matrice (solution aqueuse de 12,5 ml/litre d'acide sulfurique 96 % en masse et de 10 ml/litre de HF 40 % en masse). La solution est agitée pendant la nuit sur un agitateur. Préalablement à l'analyse, la solution préparée est diluée avec de l'acide nitrique 1,4 M (rapport 1 : 10).

À partir des résultats d'analyse (en mol/litre), le rapport silicone/aluminium est déterminé. La teneur en Pt n'est exprimée qu'en pour cent de poids de la masse de l'échantillon solide étant donné que le platine est supposé ne pas être présent sous la forme ionique dans la zéolite.

#### Réduction des NOx dans des conditions simulant les gaz d'échappement

Des essais sont menés dans un réacteur tubulaire en quartz (diamètre interne de 8 mm) entouré d'une enveloppe de chauffage. La température interne du réacteur est suivie par des thermocouples insérés au niveau de l'entrée et de la sortie du réacteur.

Des gaz d'échappement simulés se composent, dans la section alimentation en gaz, de NOx (99 % vol NO et 1 % vol NO<sub>2</sub>), de propane, d'air, d'eau et d'azote pour le reste. L'eau est acheminée vers un évaporateur par une pompe péristaltique et injectée comme vapeur à l'azote d'apport.

La composition de gaz est dosée pour en connaître la concentration en NOx, N<sub>2</sub>O et hydrocarbure. La concentration en NOx est suivie à l'aide d'un analyseur de NOx (Ecophysics CLD 700 EL-ht). Les concentrations en N<sub>2</sub>O et hydrocarbure sont mesurées avec des chromatographes en phase gazeuse (HP 5890 série II) respectivement équipés d'un détecteur de capture d'électrons (ECD) et d'un détecteur d'ionisation à la flamme (FID). Cet équipement est entièrement automatisé.

Sauf indication du contraire, les essais de réduction de NOx sont effectués en utilisant les conditions suivantes :

Les lits de catalyseur sont généralement de 5 cm de hauteur (diamètre de particule (dp) : 500 à 800 µm). Compte tenu du diamètre interne de réacteur de 8 mm et du débit gazeux de 2000 ml/mn (mesurés à 0°C et à la pression atmosphérique) cela correspond à un GHSV de 47700 h<sup>-1</sup>. Les écarts par rapport à ces valeurs sont mentionnés explicitement.

Les gaz d'échappement simulés se composent de 400 ppmv de NOx, de 400 ppmv de propène, de 10 % vol d'oxygène, de 10 % vol de vapeur, et d'azote pour le reste.

Les mesures de réacteur sont effectuées pendant 50 mn par réglage. La concentration d'apport au réacteur est établie par mesure parallèle (bypass) (25 mn).

#### EXEMPLE 1

Des échantillons de Ce-H-FER\_1 avec différents niveaux d'échange de Ce (27, 51 et 75 %) sont préparés comme décrit plus haut.

De la même façon, des échantillons de Ce(87)-H-bêta\_13, de Ce(111)-H-bêta\_13, de Ce(113)-H-ZSM-5\_43 et de Ce(30)-H-ZSM-5\_43 sont préparés pour servir de témoins.

Ces échantillons sont testés pour connaître leur action catalytique dans la RCS de NOx comme indiqué plus haut en utilisant les conditions

suivantes : 500 ppmv NOx, 500 ppmv propène, 10 % vol oxygène, 10% vol eau, GHSV 47700 h<sup>-1</sup>, 500 µm < d<sub>p</sub> < 800µm.

La figure 1 montre la conversion de NOx lors de la réduction de NOx avec du propène en fonction de la température pour ces zéolites à échange de cérium. La conversion observée à partir de 275°C et aux  
5 températures supérieures est manifestement la plus élevée pour les échantillons de Ce-H-FER.

Cet exemple illustre le fait que le Ce-H-FER enregistre une activité de RCS des NOx considérablement supérieure à celle d'autres types de  
10 zéolite (BEA, ZSM-5) échangée avec le même métal.

## EXEMPLE 2

Afin de tester l'influence de l'ion métal choisi, des essais sont effectués en utilisant de la zéolite FER échangée avec soit du Ce, soit de  
15 l'Ag, ainsi qu'avec des combinaisons de Ce et d'Ag. Les catalyseur suivants sont préparés :

Ce(75)-H-fer\_11  
Ag(28)-H-fer\_11 (témoin)  
Ag(11)-Ce(75)-H-fer\_11, et  
20 Ag(29)-Ce(105)-H-fer\_11.

Ces échantillons sont testés pour connaître leur action catalytique dans la RCS de NOx de la manière indiquée plus haut en utilisant les conditions suivantes : 500 ppmv NOx, 500 ppmv propène, 10 % vol oxygène, 10 % vol eau, GHSV 47700 h<sup>-1</sup>, 500 µm < d<sub>p</sub> < 800µm.

25 La figure 2 montre les résultats de la conversion de NOx lors de la réduction avec un propène en fonction de la température pour les Ce-Ag-H-ferriérites co-échangés, et pour les Ag-H-ferriérite et Ce-H-ferriérite purs.

Ces résultats illustrent clairement le fait que le Ce-H-FER possède l'activité la plus élevée. La présence d'argent échangé dans la zéolite FER  
30 en diminue l'activité.

## EXEMPLE 3

Cet exemple poursuit l'investigation de l'influence de différents ions métal. En particulier, il est procédé à une comparaison entre activité de

zéolites FER à échanges d'ions Cu, Co, Ag, Pt et Cr. Les échantillons suivants sont préparés.

- 5 Cu(6)-H-fer\_11 (témoin),
- Cu(15)-H-fer\_11\* (témoin),
- Co(30)-H-fer\_11\* (témoin),
- Co(65)-H-fer\_11\* (témoin),
- Pt (0,4 % poids)-H-fer\_11\* (témoin),
- Ag(28)-H-fer\_11 (témoin),
- Ce(27)-H-fer\_11,
- 10 Ce(51)-H-fer\_11,
- Ce(75)-H-fer\_11.

Ces échantillons sont testés pour connaître leur action catalytique dans la RCS de NOx de la manière indiquée plus haut en utilisant les conditions spécifiques suivantes : 500 NOx (ou 400 ppmv. pour les cas repérés par \* ci-dessus), 500 ppmv propène (ou 400 ppmv pour les cas repérés par \*), 10 % vol oxygène, 10% vol eau, GHSV 47700 h<sup>-1</sup>, 500 µm < d<sub>p</sub> < 800 µm.

La figure 3 montre la conversion de NOx dans la réduction de NOx avec du propène en fonction de la température pour ces échantillons de ferriérite, échangés avec des métaux différents. Là aussi, l'activité de l'échantillon de Ce-H-FER est considérablement supérieure à celle des échantillons témoins. Cela n'est pas affecté lorsqu'on tient compte de la différence dans le taux d'échange d'ions des échantillons à Ce par comparaison au taux d'échanges d'ions des échantillons échangés avec d'autres métaux. Autrement dit, la conversion par site d'ion métal reste considérablement supérieure pour le cas de l'échange avec Ce que pour celui de l'échange avec autres ions métal.

Cet exemple illustre le fait que le Ce-H-FER présente une activité de RCS de NOx considérablement supérieure à celle de zéolite FER échangée avec Cu, Co, Ag et Pt.

#### EXEMPLE 4

Dans cet exemple, les taux d'échange optimaux pour le Ce-H-FER sont examinés. Sept échantillons de Ce-H-FER sont préparés avec des

taux différents d'échange de Ce, soit, 12, 19, 31, 93, 111, 139 et 258 % respectivement.

Ces échantillons sont testés pour leur action catalytique dans la RCS de NOx de la manière indiquée plus haut en utilisant les conditions  
5 suivantes : 400 ppmv NOx, 400 ppmv C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 10 % vol O<sub>2</sub>, 10 % vol H<sub>2</sub>O, GHSV 47700 h<sup>-1</sup>, débit 2000 ml/mn, hauteur de lit 5 cm, 500 µm < d<sub>p</sub> < 800 µm.

La figure 4 montre les résultats pour la conversion de NOx avec du propylène pour les différents catalyseurs au Ce-H-ferrièreite comportant les  
10 différentes charges de cérium indiquées. Ces essais montrent qu'une valeur optimale de taux d'échange peut être établie relativement aisément.

#### EXEMPLE 5

Dans cet exemple, l'activité d'un mélange physique de Ce-H-FER et  
15 de Pt-H-FER est examinée. Trois échantillons sont préparés.

Pt (0,4 % poids)-H-FER (témoin)

Mélange physique 50/50 % poids de Ce(63)-H-FER et de Pt (0,4 % poids)-H-FER, et

Ce-63-H-FER.

Ces échantillons sont testés pour leur action catalytique dans la RCS de NOx de la manière indiquée plus haut en utilisant les conditions  
20 suivantes : GHSV 47700 h<sup>-1</sup>, débit 2000 ml/mn, 2 g de catalyseur, 500 µm < d<sub>p</sub> < 800 µm, 10 % vol oxygène, 10 % vol eau, 400 ppmv NOx et 400 ppmv propylène.

La figure 5 montre les résultats de la réduction de NOx avec du propylène en fonction de la température pour ces échantillons. Ces  
25 résultats illustrent que la fenêtre de température dans laquelle une conversion désirée des NOx est obtenue peut être élargie par l'emploi d'un système catalytique comportant au moins deux lits de catalyseur, où le premier lit contient une composition catalytique à Ce-H-FER, et le  
30 deuxième lit contient une zéolite échangée au platine.

#### EXEMPLE 6

Dans cet exemple, l'activité d'un mélange physique de Ce-H-FER et  
35 de CeO<sub>2</sub> est examinée. Du CeO<sub>2</sub> (HSA5<sup>®</sup> de Rhodia de surface de

- 128m<sup>2</sup>/g calciné 2 heures à 600°C) est utilisé dans cet exemple, ainsi que dans tous les autres exemples décrits ici. Quatre échantillons sont préparés et chacun d'entre eux est testé pour son action catalytique dans la RCS de NO<sub>x</sub> de la manière indiquée plus haut. Le tableau suivant résume certaines des conditions expérimentales.

Catalyseur	Hauteur de lit/[cm]	GHSV/[h <sup>-1</sup> ]
1 g Ce(93)-H- FER	2,5	95400
2 g Ce(93)-H- FER	5	47700
2 g CeO <sub>2</sub> (témoin)	5	47700
Mélange physique de 2 g de 50 % poids Ce(93)-H- FER /50 % poids CeO <sub>2</sub>	5	95400*)

\*) GHSV basé uniquement sur le volume de C-H- FER.

- Les autres conditions d'essai sont les suivantes : 400 ppmv NO<sub>x</sub>, 400 ppmv propylène, 10 % vol oxygène, 10 % vol eau et 500 µm < d<sub>p</sub> < 800 µm. Le débit total est de 2000 ml/mn.

- Les résultats de ces essais sont reproduits sur la figure 6. Ces résultats montrent clairement que l'activité du catalyseur dans la RCS de NO<sub>x</sub> augmente considérablement quand du CeO<sub>2</sub> est ajouté au Ce-H-FER pour réaliser un mélange physique.

- En particulier la fenêtre de température est élargie considérablement. Cette figure illustre en outre l'effet synergique de l'admixture de CeO<sub>2</sub> et de Ce-H-FER. En effet, l'effet de conversion de CeO<sub>2</sub> est très bas, tandis que la conversion sur le lit de 2 g de mélange 50/50 % en poids est plus élevée sur une fenêtre de température plus large que la conversion obtenue par un lit ne contenant que du Ce-H-FER.

#### EXEMPLE 7

- Dans cet exemple, l'activité d'un mélange physique de Ce-H-FER et de CeO<sub>2</sub> est étudiée plus avant. En particulier, les différences d'activité entre des mélanges physiques de Ce-H-FER et de CeO<sub>2</sub> et ces mêmes matériaux dans des lits séparés sont étudiées, comme le sont celles pour

les différents rapports de Ce-H-FER/CeO<sub>2</sub> dans les mélanges physiques.  
Les six échantillons suivants sont testés :

Identification d'échantillon	Quantité de Ce(72)-H-FER (g)	Quantité de CeO <sub>2</sub> (g)	Poids total de lit (g)	Hauteur de lit (mm)	GHSV (h <sup>-1</sup> )
Ce(72)-H-fer	2		2	5	47700
CeO <sub>2</sub>		2	2	5	47700
(A)	1	1	2	5	95400*)
(B)	1	1,5	2,5	6,25	95400*)
(C)	1	2	3	7,5	95400*)
(D)	1	1	2	5	95400*)

\*) Le GHSV est basé sur la quantité de Ce(72)-H-fer pour ces différents

5 cas.

Les échantillons (A) à (C) sont des mélanges physiques de Ce(72)-H-fer et de CeO<sub>2</sub> dans les proportions indiquées.

10 L'échantillon (D) est constitué de deux lits adjacents de CeO<sub>2</sub> (lit supérieur, proche de l'entrée du réacteur) et Ce(72)-H-fer (lit inférieur, proche de la sortie du réacteur).

15 Ces échantillons sont également testés pour connaître leur activité catalytique dans la RCS de NO<sub>x</sub> de la manière indiquée plus haut. Les conditions spécifiques sont 400 ppmv NO<sub>x</sub>, 400 ppmv propylène, 10 % vol oxygène, 10 % vol eau et 500 µm < d<sub>p</sub> < 800 µm. Le débit total est de 2000 ml/mn.

20 La figure 7 montre les résultats en termes de conversion de NO<sub>x</sub> en fonction de la température. Ces résultats offrent une illustration supplémentaire de l'effet synergique de l'admixtion de CeO<sub>2</sub>, la conversion obtenue par les échantillons (A), (B) et (C) étant supérieure sur la plus grande partie de la fenêtre de température. En particulier, le taux de conversion des échantillons (A), (B) et (C) aux températures inférieures est considérablement accru, ce qui ne peut pas s'expliquer par la contribution à la conversion observée qui est fournie par les composants CeO<sub>2</sub> et Ce(72)-H-FER eux-mêmes.

25

## EXEMPLE 8

Dans cet exemple, l'activité de catalyseurs basés sur Ce-H-FER dans la SCR de NOx de gaz d'échappement de moteur diesel est examinée. Les gaz d'échappement sont produits par un moteur diesel Lister-Petter LPW3 trois cylindres refroidi par eau.

Les conditions d'essai sont les suivantes : charge du moteur 4 kW, GHSV 70000 h<sup>-1</sup>, 800-900 ppmv NOx, 550-640 ppmv propylène, environ 15,9 % vol oxygène, environ 3,1 % vol eau, 40 ppmv soufre, le reste azote et 800 µm < d<sub>p</sub> < 1000 µm.

Le carburant utilisé est un gazole commercial d'été pour véhicule routier à taux de soufre de 0,04 % en poids. Le moteur est conforme à la norme EN590:1996.

Pour permettre la manipulation des conditions d'air de combustion (température et humidité), de l'air séché est utilisé auquel on peut ajouter de la vapeur. À l'échappement du moteur, la plupart des gaz sont évacués à pression atmosphérique et seul un petit courant est prélevé pour les essais de réduction de NOx.

Trois échantillons de catalyseur sont testés à des températures diverses.

(A) Ce (23)-H-fer\_11 ;

(B) 50 % poids Ce(23)-H-fer\_11 et 50 % poids Pt (0,4 % poids)-H-fer\_11 dans des lits séparés. Le Ce(23)-H-fer\_11 est dans le lit proche de l'entrée du réacteur, et le Pt (0,4 % poids)-H-fer\_11 est proche de la sortie ; et

(C) Mélange physique 50:50 % poids de Ce(23)-H-fer\_11 et Pt (0,4 % poids)-H-fer\_11.

Les figures 8A, 8B et 8C montrent les résultats de la conversion de NOx en fonction de la température pour les échantillons (A), (B) et (C) respectivement.

Sur ces figures les losanges noirs indiquent le taux de conversion initial de NOx et les losanges blancs indiquent le taux de conversion de NOx après 72 heures de fonctionnement. Ces résultats illustrent clairement l'aptitude des catalyseurs de la présente invention à convertir les NOx par RCS dans des conditions réalistes, c'est-à-dire en présence d'eau et de composés soufrés. Cette activité est maintenue pendant une période prolongée.



## EXEMPLE 9

Cet exemple illustre l'utilisation d'une ferriérite en combinaison avec un oxyde ternaire de cérium, de zirconium et de lanthane de Rhodia à teneur massique en oxydes  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  de 53%/27%/20%, de surface de  $88\text{m}^2/\text{g}$  après calcination à  $750^\circ\text{C}$ .

La ferriérite utilisée présente un taux d'échange avec le cérium de 60% et elle est mélangée à différentes quantités de l'oxyde ternaire de cérium, de zirconium et de lanthane mentionné plus haut. On donne ci-dessous les produits préparés.

Produit	Proportions massiques ferriérite/ $(\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3)$
9-1	75/25
9-2	50/50
9-3	25/75
9-4 (produit comparatif)	0/100

On traite avec les produits ci-dessus le mélange gazeux décrit plus haut. Les résultats sont donnés dans le tableau qui suit.

15

Produit	CM NOx	TCM	Gamme de température ( $\text{CNOx} > 50\%$ )
9-1	95%	$310^\circ\text{C}$	$190-390^\circ\text{C}$
9-2	93%	$335^\circ\text{C}$	$230-395^\circ\text{C}$
9-3	84%	$330^\circ\text{C}$	$260-400^\circ\text{C}$
9-4 (produit comparatif)	68%	$210^\circ\text{C}$	$175-260^\circ\text{C}$

Pour cet exemple et les suivants :

CM NOx : indique le taux de conversion des NOx maximum obtenu

TCM : indique la température à laquelle on obtient le taux de conversion des NOx maximum

20

Gamme de température ( $\text{CNOx} > 50\%$ ) : indique la gamme de températures entre lesquelles le produit permet d'obtenir un taux de conversion des NOx supérieur à 50%.

## EXEMPLE 10

Cet exemple illustre l'utilisation d'une ferriérite en combinaison avec de l'oxyde de cérium, de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de lanthane.

- 5 La ferriérite utilisée présente un taux d'échange avec le cérium de 95% et elle est mélangée à différentes quantités de l'oxyde ternaire de cérium, de zirconium et de lanthane de l'exemple 9. On donne ci-dessous les produits préparés.

Produit	Proportions massiques ferriérite/(CeO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub> + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
10-1	50/50
10-2	25/75

10

On traite avec les produits ci-dessus le mélange gazeux décrit plus haut. Les résultats sont donnés dans le tableau qui suit.

Produit	CM NO <sub>x</sub>	TCM	Gamme de température (CNO <sub>x</sub> >50%)
10-1	89%	330°C	220-445°C
10-2	84%	340°C	250-430°C

15

## EXEMPLE 11

Cet exemple illustre l'utilisation d'une ferriérite en combinaison avec un oxyde mixte de cérium et de zirconium.

- 20 La ferriérite utilisée présente un taux d'échange avec le cérium de 60% et elle est mélangée avec un oxyde mixte de cérium et de zirconium (produit Rhodia de surface de 88m<sup>2</sup>/g calciné 2 heures à 700°C à teneur massique en oxydes CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> de 70%/30% respectivement) dans la proportion massique suivante ferriérite 25%, oxyde mixte 75%.

Les résultats du traitement de gaz sont donnés dans le tableau qui suit.

Produit	CM NOx	TCM	Gamme de température (CNOx>50%)
11	84%	320°C	230-390°C

Il apparaît des exemples 9 à 11 que les catalyseurs de l'invention sont actifs jusqu'à des températures aussi basses que 190°C environ et sur une gamme de températures qui peut être large, de l'ordre de 200°C.

Les exemples qui précèdent permettant de dégager les observations générales suivantes :

i) Le Ce-H-FER montre une activité dans la RCS de NOx en présence d'oxygène et d'eau considérablement supérieure à celle de zéolite FER échangée avec Cu, Co, Ag et Pt.

ii) Le Ce-H-FER montre une activité de RCS de NOx considérablement supérieure à celle des autres types de zéolite (BEA, ZSM-5) échangés avec le même métal.

iii) Les compositions catalytiques de l'invention montrent une activité considérable dans des conditions « réelles » de gaz d'échappement de moteur diesel, lesquelles sont marquées par la présence d'eau et de composés soufrés.

iv) L'activité des compositions catalytiques de l'invention peut être encore accrue par le mélange avec des composés d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de cérium, ce qui permet notamment d'accroître l'activité catalytique aux températures inférieures.

REVENDICATIONS

- 1- Composition catalytique caractérisée en ce qu'elle comprend une zéolite de type ferrière (FER), échangée avec une terre rare choisie parmi le cérium, le praséodyme, le samarium, le terbium, l'euporium et l'ytterbium.
- 5
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la zéolite est du type H-FER, de préférence du type H-ZSM-35.
- 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce la
- 10 terre rare est le cérium.
- 4- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la zéolite de type ferrière (FER) présente un taux d'échange avec la terre rare qui est compris entre 15% et
- 15 98%, plus particulièrement entre 30% et 95% et encore plus particulièrement entre 60% et 95%.
- 5- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de
- 20 cérium.
- 6- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de zirconium.
- 7- Composition selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un oxyde d'une terre rare autre que le
- 25 cérium.
- 8- Composition selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que la proportion en masse de zéolite de type ferrière (FER) est
- 30 comprise entre 20% et 80%.

9- Composition selon l'une des revendications 6 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de zirconium et en ce que la proportion en masse de zéolite de type ferrière (FER) est comprise entre 40% et 60%, la zéolite de type ferrière (FER) présentant un taux d'échange avec le cérium compris entre 70% et 95%.

10- Composition selon l'une des revendications 6 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de zirconium et en ce que la proportion en masse de zéolite de type ferrière (FER) est comprise entre 20% et 30%, la zéolite de type ferrière (FER) présentant un taux d'échange avec le cérium compris entre 50% et 70%.

11- Composition selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de zirconium, le zirconium étant en solution solide dans l'oxyde de cérium.

12- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une zéolite échangée avec du platine.

13- Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la zéolite échangée avec du platine est une zéolite de type ferrière (FER).

14- Système catalytique caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux lits de catalyseur, dans lequel le premier lit comporte une composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, et dans lequel le deuxième lit comporte une zéolite échangée avec du platine.

15- Procédé de traitement de gaz pour la réduction des émissions des oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur une composition selon l'une des revendications 1 à 13, ou un système catalytique selon la revendication 14.

16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que les gaz contiennent de l'eau.

17- Procédé selon la revendication 15 ou 16 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 100°C à 500°C, de préférence entre 250 et 400°C.

5 18- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en présence d'un agent réducteur qui est un composé organique, l'ammoniac et/ou l'urée.

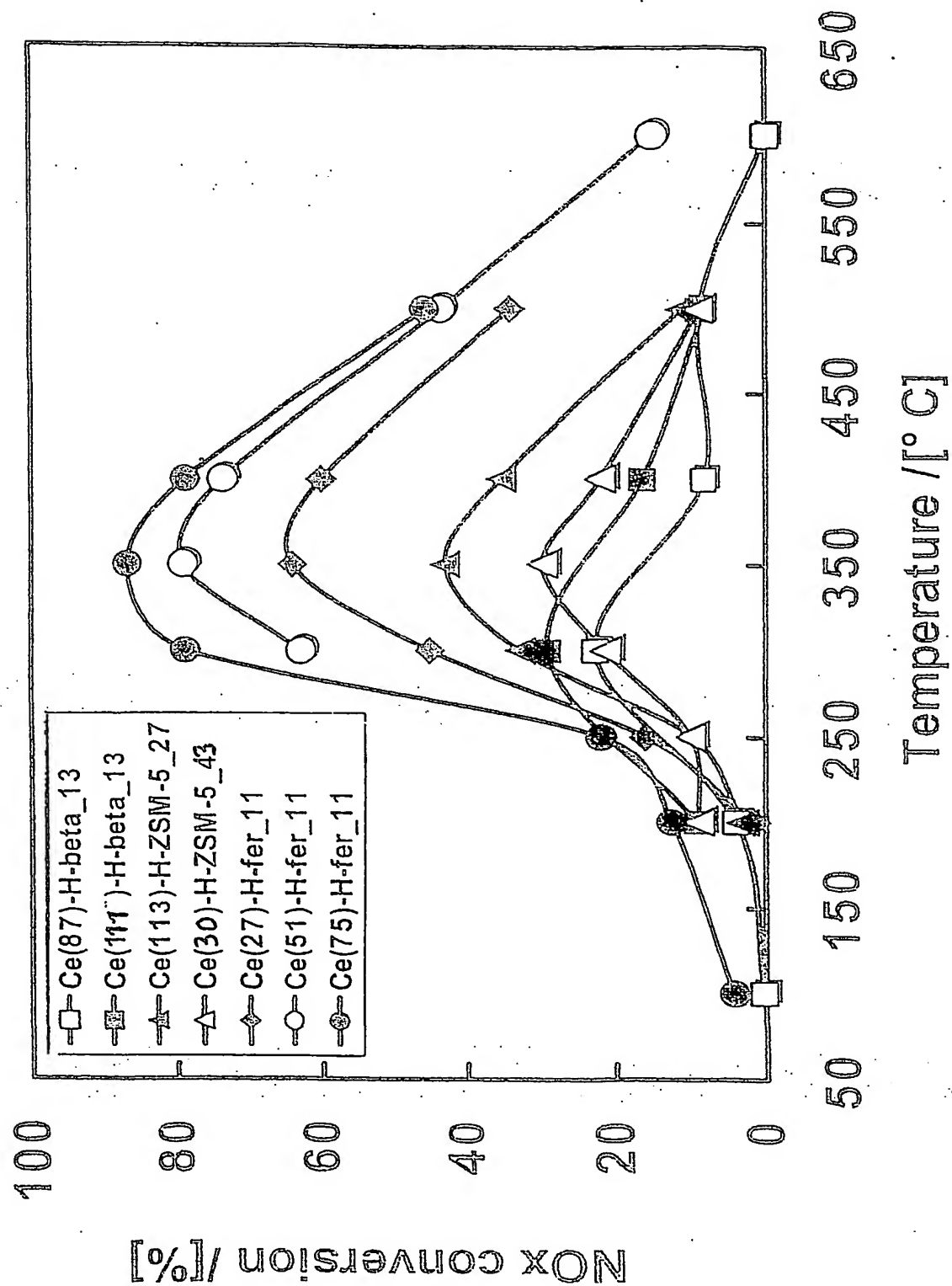
10 19- Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit composé organique est un hydrocarbure, de préférence un alcène, plus particulièrement un alcène de 2 à 20 atomes de carbone, et encore plus particulièrement un propène, éventuellement substitué avec un ou plusieurs groupes contenant de l'oxygène.

15 20- Procédé selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteurs à combustion interne.

20 21- Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteurs fonctionnant en mélange pauvre, notamment de moteurs diesel ou de moteurs essence notamment à injection directe.

25 22- Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteurs à injection directe à rampe commune d'injection et en ce que la composition précitée est à base d'une zéolite de type ferriérite (FER) échangée, d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium.

30 23- Procédé selon l'une des revendications 15 à 22, caractérisé en ce qu'on utilise un système selon la revendication 14 dans lequel le premier lit est disposé en amont du second par rapport au sens d'écoulement des gaz traités.



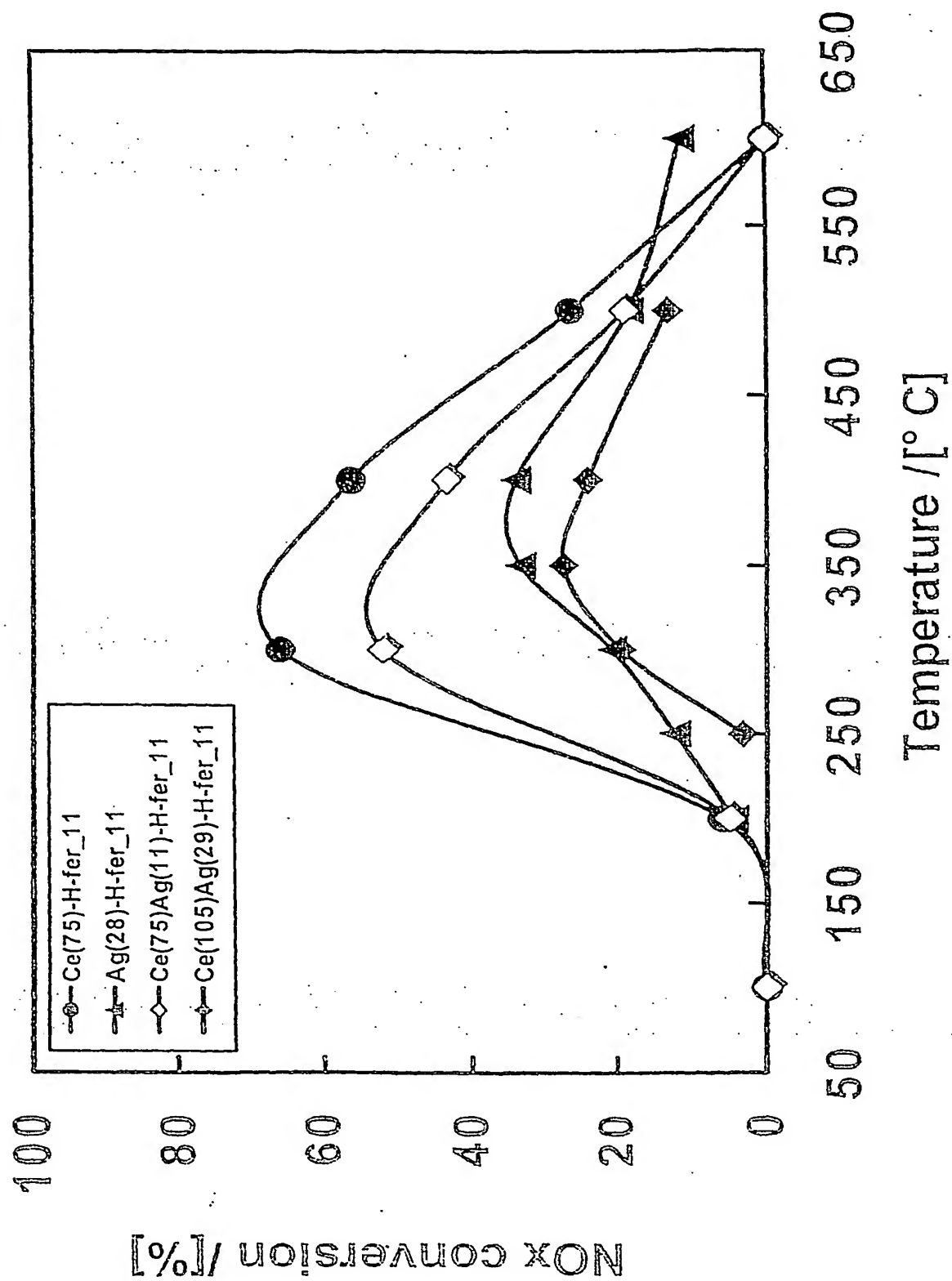




Fig. 3

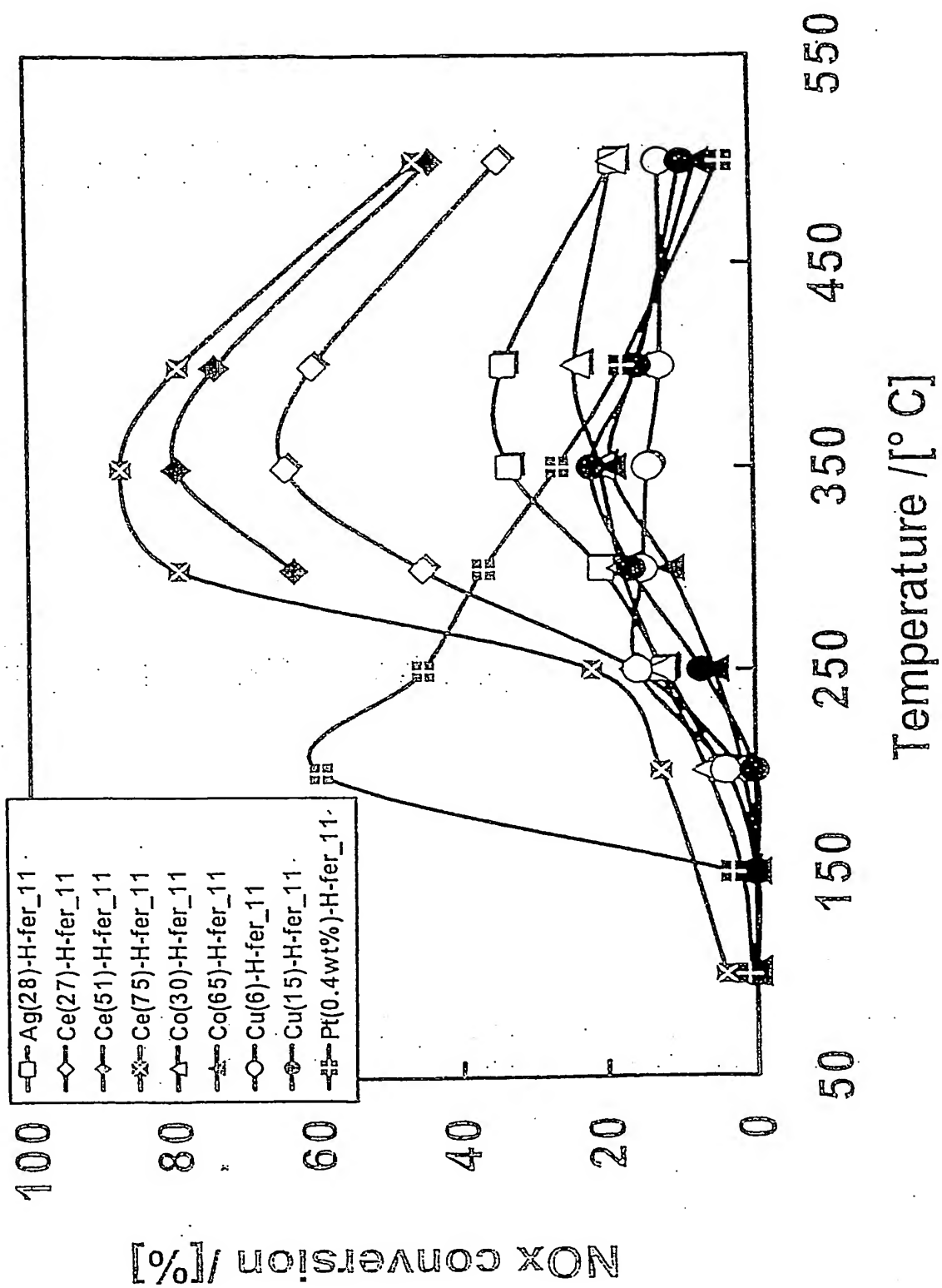


Fig. 4

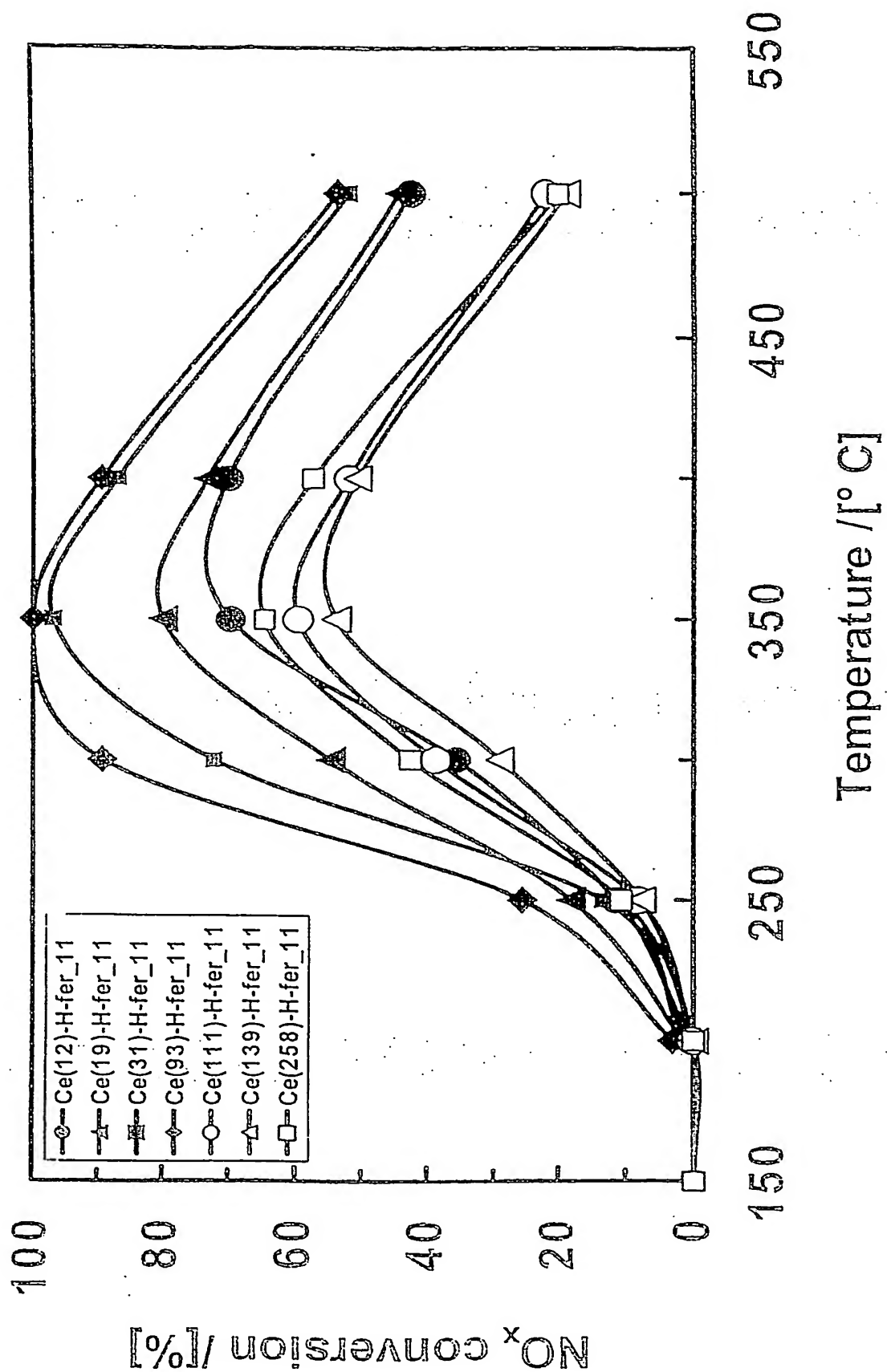


Fig. 5

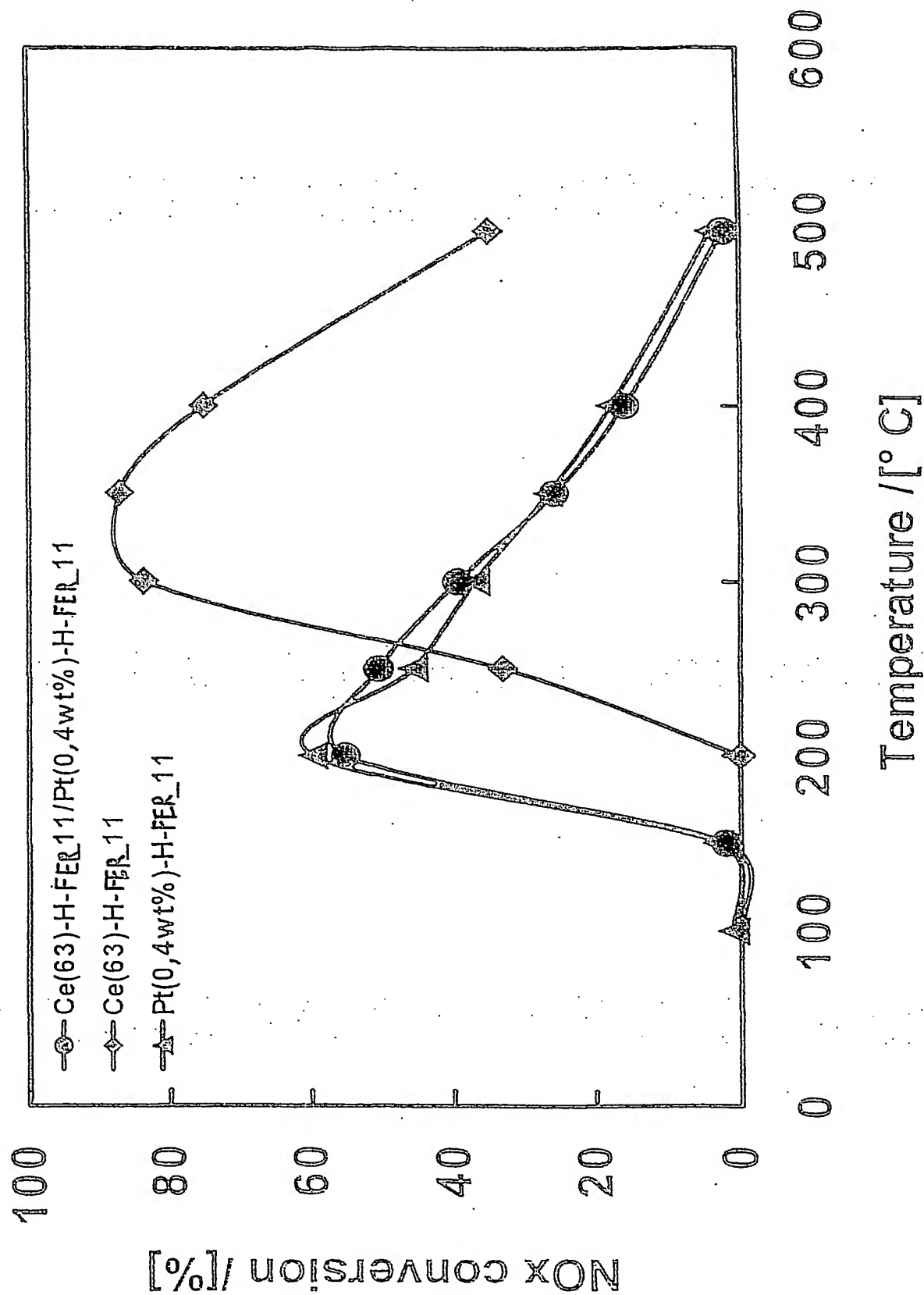


Fig. 6

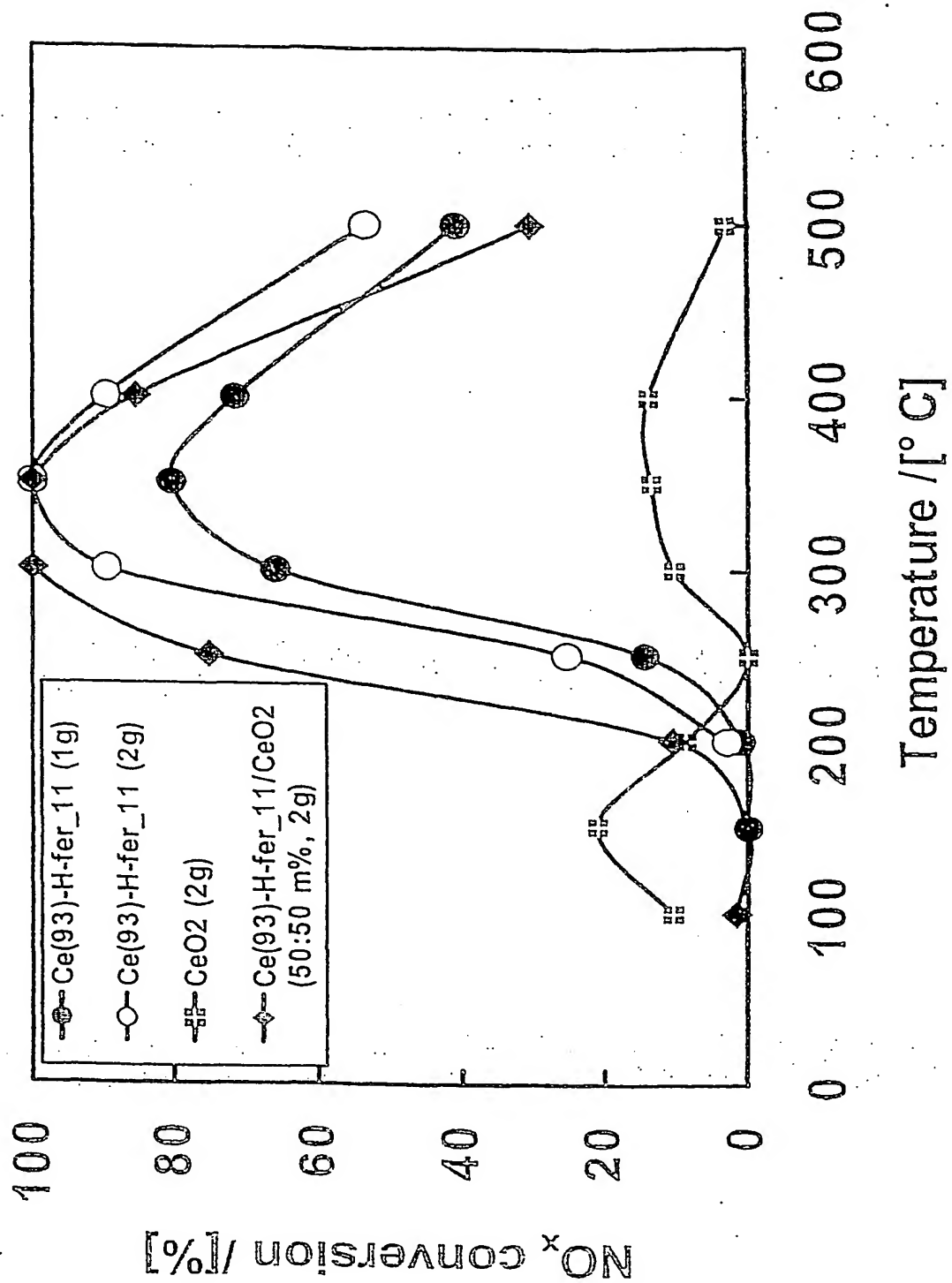


Fig. 7

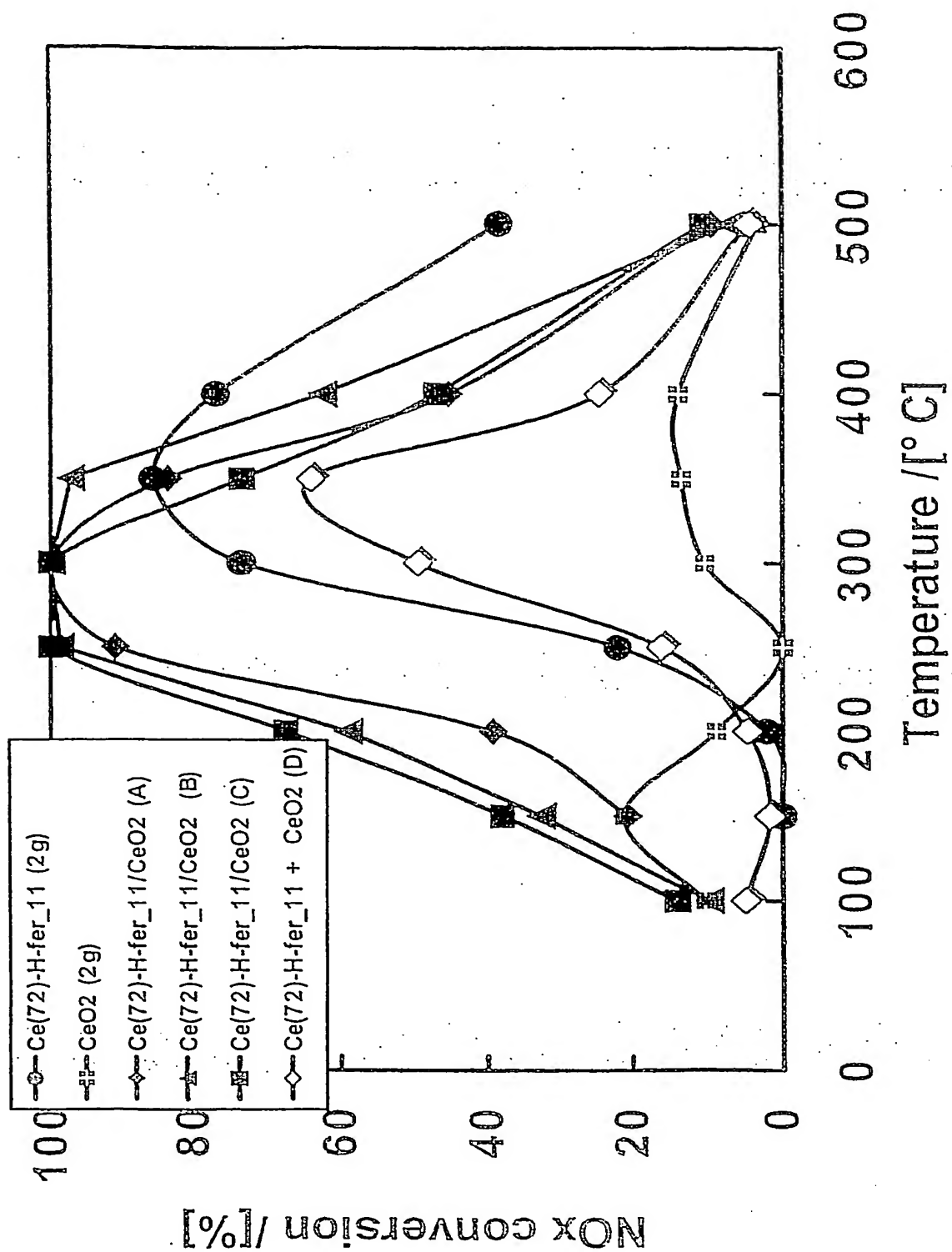


Fig. 8A

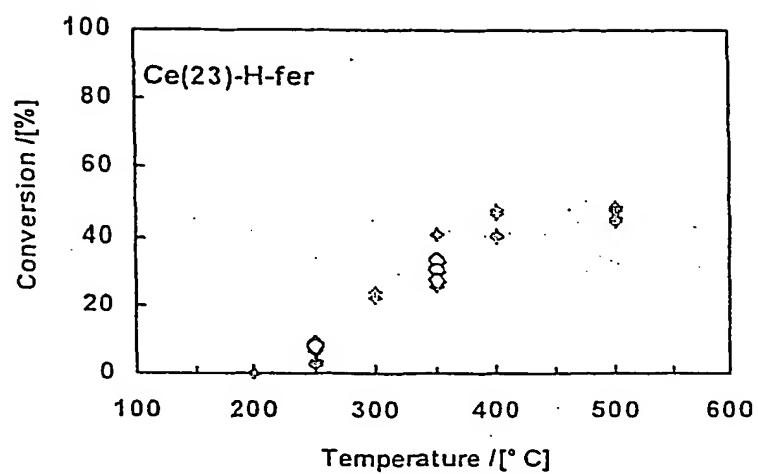


Fig. 8B

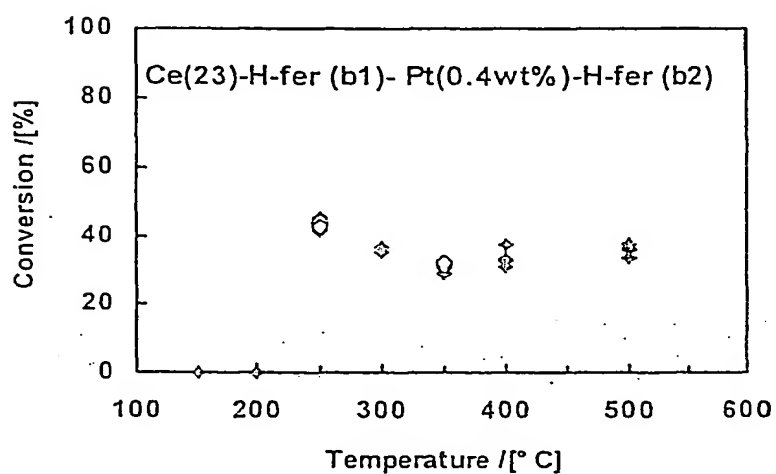
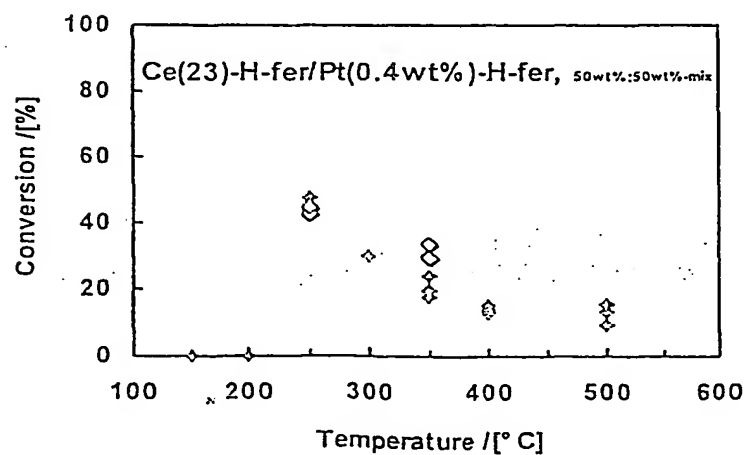


Fig. 8C



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2003/045547 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **B01J 29/65**,  
29/67, 29/06, B01D 53/94, B01J 23/10

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2002/004019

(22) Date de dépôt international :  
22 novembre 2002 (22.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01204535.7 26 novembre 2001 (26.11.2001) EP  
01403100.9 3 décembre 2001 (03.12.2001) EP  
01403099.3 3 décembre 2001 (03.12.2001) EP

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
ATOFINA RESEARCH [BE/BE]; Zone industrielle C,  
B-7181 Seneffe (Feluy) (BE). PEUGEOT CITROEN  
AUTOMOBILE S.A. [FR/FR]; 62, bld Victor Hugo,  
F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR). RHODIA ELEC-  
TRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. - 26, rue  
Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR). TECHNISCHE  
UNIVERSITEIT DELFT [NL/NL]; Faculteit Technis-  
che Natuurwetenschappen, Lorentzweg 1, NL-2628 CJ  
Delft (NL). UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES  
[BE/BE]; CP 243, Campus Plaine ULB, B-1050 Bruxelles  
(BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BLAN-  
CHARD, Gilbert [FR/FR]; 5, allée des Acacias, F-60330  
Lagny-le-Sec (FR). VAN DEN BLEEK, Cor [NL/NL]; c/o  
Technische universiteit DELFT, Lorentzweg 1, NL-2628

CJ Delft (NL). CALIS, Hans, Peter [NL/NL]; c/o Techn-  
nische universiteit Delft, Lorentzweg 1, NL-2628 CJ Delft  
(NL). KRUSE, Norbert [BE/BE]; c/o université libre de  
Bruxelles, CP 243, Campus Plaine ULB, B-1050 Bruxelles  
(BE). NOIROT, Rémi [FR/FR]; Résidence Bellerive,  
Appartement 47 -, 10, rue des Pavillons, F-92800 Puteaux  
(FR). TACHON, Denis [BE/BE]; c/o Université Libre de  
Bruxelles, CP 243, Campus Plaine ULB, B-1050 Bruxelles  
(BE). SEIJGER, Germaine [NL/NL]; c/o Technische  
Universiteit Delft, Lorentzweg 1, NL-2628 CJ Delft (NL).

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq,  
F-93306 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 22 janvier 2004

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITION BASED ON A FERRIERITE AND ITS USE IN A GAS TREATMENT METHOD FOR REDUCING  
NITROGEN OXIDE EMISSIONS

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'UNE FERRIERITE ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE DE TRAITEMENT  
DE GAZ POUR LA REDUCTION DES EMISSIONS DES OXYDES D'AZOTE

(57) Abstract: The invention concerns catalytic compositions comprising a zeolite and methods for reducing nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) using said catalytic compositions. The inventive catalytic compositions comprise a ferrierite type zeolite (FER), which has been subjected to an ion-exchange with a rare earth selected among cerium, praseodymium, samarium, terbium, europium and ytterbium, said zeolite capable of being in particular Ce-H-Fer. Said compositions are very active in selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction even if the reaction is produced in the presence of water and sulphur compounds.

(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions catalytiques comprenant une zéolite ainsi que des procédés pour la réduction d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) utilisant ces compositions catalytiques. Les compositions catalytiques de l'invention comprennent une zéolite du type ferriérite (FER), laquelle a subi un échange d'ions avec une terre rare choisie parmi le cérium, le praséodyme, le samarium, le terbium, l'europium et l'ytterbium, cette zéolite pouvant être en particulier du Ce-H-FER. Ces compositions sont très actives dans la réduction catalytique sélective de NO<sub>x</sub> même si la réaction est réalisée en présence d'eau et de composés soufrés.

WO 2003/045547 A3



*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/04019

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J29/65 B01J29/67 B01J29/06 B01D53/94 B01J23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 166 856 A (ICT CO LTD ;INTERNAT CATALYST TECHNOLOGY I (US)) 2 January 2002 (2002-01-02) page 3, line 4 - line 58 page 4, line 44 -page 5, line 2; claims 1-9	1-11, 15-22
X	EP 0 555 889 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;TOSOH CORP (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP) 18 August 1993 (1993-08-18) page 3, line 26 - line 30; claims 1-4; example 1.3	1-4, 15-21
Y		5-8, 11-14, 22,23
	---	
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 2003

Date of mailing of the international search report

10/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eijkenboom, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/04019

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 29400 A (MARTENS JOHAN A ;CAUVEL ANNE (FR); JAYAT FRANCOIS (FR); JOBSON EDW) 17 June 1999 (1999-06-17) page 28, line 24 -page 30, line 15; figures 1-5; table 2 ---	12-14,23
Y	US 6 047 544 A (ETOU SATOMI ET AL) 11 April 2000 (2000-04-11) claims; examples 1,7 ---	5-8,11, 22
X	US 6 013 171 A (CAO GUANG ET AL) 11 January 2000 (2000-01-11) column 1, line 55 -column 2, line 3 column 5, line 25 - line 32 claims 1,4-9; examples 1,2 ---	1-4,12, 13
X	EP 1 147 801 A (DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS) 24 October 2001 (2001-10-24)  page 3, line 4 - line 34; claims 1-6 ---	1-4, 15-18, 20,21
X	WO 99 03579 A (UNIV NORTHWESTERN) 28 January 1999 (1999-01-28) claims 1-22 ---	1-4,15, 16,20,21
X	US 5 433 933 A (KONDOH SHIROH ET AL) 18 July 1995 (1995-07-18) claims 1-6 ---	1-4, 15-21
X	US 5 514 355 A (ESHITA AKINORI ET AL) 7 May 1996 (1996-05-07) column 2, line 42 -column 3, line 14; claims 1-7 ---	1-4, 15-21
A	US 5 427 989 A (KANESAKA HIROYUKI ET AL) 27 June 1995 (1995-06-27) claims 1-17 -----	1-23

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/04019

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1166856	A	02-01-2002	CA 2351815 A1 EP 1166856 A2 JP 2002079107 A US 2002016259 A1	28-12-2001 02-01-2002 19-03-2002 07-02-2002
EP 0555889	A	18-08-1993	JP 3044622 B2 JP 3089942 A JP 2621998 B2 JP 3131345 A JP 2936416 B2 JP 3135437 A JP 2562702 B2 JP 3202157 A EP 0555889 A1 AU 627924 B2 AU 6137890 A CA 2024154 A1 DE 69023437 D1 DE 69023437 T2 DE 69025632 D1 DE 69025632 T2 EP 0415410 A1 US 5270024 A	22-05-2000 15-04-1991 18-06-1997 04-06-1991 23-08-1999 10-06-1991 11-12-1996 03-09-1991 18-08-1993 03-09-1992 23-05-1991 01-03-1991 14-12-1995 18-04-1996 04-04-1996 14-08-1996 06-03-1991 14-12-1993
WO 9929400	A	17-06-1999	WO 9929400 A1 AU 5784798 A EP 1044056 A1 JP 2001525241 T	17-06-1999 28-06-1999 18-10-2000 11-12-2001
US 6047544	A	11-04-2000	JP 2000051707 A	22-02-2000
US 6013171	A	11-01-2000	WO 0102514 A1 AU 3545099 A EP 1192237 A1 NO 20016325 A US 6284127 B1 ZA 9900691 A CA 2387121 A1	11-01-2001 22-01-2001 03-04-2002 21-12-2001 04-09-2001 26-07-1999 11-01-2001
EP 1147801	A	24-10-2001	DE 10020100 A1 AU 3877501 A BR 0101550 A CA 2344735 A1 CN 1320475 A CZ 20011396 A3 EP 1147801 A1 JP 2002001067 A PL 347148 A1 US 2002039550 A1	31-10-2001 25-10-2001 20-11-2001 22-10-2001 07-11-2001 17-04-2002 24-10-2001 08-01-2002 05-11-2001 04-04-2002
WO 9903579	A	28-01-1999	WO 9903579 A1	28-01-1999
US 5433933	A	18-07-1995	JP 2939484 B2 JP 3193139 A JP 2901295 B2 JP 3196842 A JP 3114982 B2 JP 4040239 A	25-08-1999 22-08-1991 07-06-1999 28-08-1991 04-12-2000 10-02-1992

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/04019

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5433933	A		JP 3026355 B2	27-03-2000
			JP 4215846 A	06-08-1992
			AU 634005 B2	11-02-1993
			AU 6828190 A	29-08-1991
			CA 2032799 A1	22-06-1991
			DE 69030161 D1	17-04-1997
			DE 69030161 T2	14-08-1997
US 5514355	A	07-05-1996	EP 0434063 A1	26-06-1991
			JP 2969843 B2	02-11-1999
			JP 4078445 A	12-03-1992
			JP 4210244 A	31-07-1992
			JP 4222635 A	12-08-1992
			AU 651601 B2	28-07-1994
			AU 8110591 A	23-01-1992
US 5427989	A	27-06-1995	CA 2046951 A1	20-01-1992
			DE 69129283 D1	28-05-1998
			EP 0467363 A1	22-01-1992
			JP 3185448 B2	09-07-2001
			JP 6262088 A	20-09-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 02/04019

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    B01J29/65    B01J29/67    B01J29/06    B01D53/94    B01J23/10		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    B01J    B01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 1 166 856 A (ICT CO LTD ;INTERNAT CATALYST TECHNOLOGY I (US)) 2 janvier 2002 (2002-01-02) page 3, ligne 4 - ligne 58 page 4, ligne 44 -page 5, ligne 2; revendications 1-9 ---	1-11, 15-22
X	EP 0 555 889 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ;TOSOH CORP (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP) 18 août 1993 (1993-08-18) page 3, ligne 26 - ligne 30; revendications 1-4; exemple 1.3 ---	1-4, 15-21
Y	--- -/--	5-8, 11-14, 22,23
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">2 juin 2003</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">10/06/2003</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Eijkenboom, A</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 02/04019

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 99 29400 A (MARTENS JOHAN A ;CAUVEL ANNE (FR); JAYAT FRANCOIS (FR); JOBSON EDW) 17 juin 1999 (1999-06-17) page 28, ligne 24 -page 30, ligne 15; figures 1-5; tableau 2 ---	12-14,23
Y	US 6 047 544 A (ETOU SATOMI ET AL) 11 avril 2000 (2000-04-11) revendications; exemples 1,7 ---	5-8,11, 22
X	US 6 013 171 A (CAO GUANG ET AL) 11 janvier 2000 (2000-01-11) colonne 1, ligne 55 -colonne 2, ligne 3 colonne 5, ligne 25 - ligne 32 revendications 1,4-9; exemples 1,2 ---	1-4,12, 13
X	EP 1 147 801 A (DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS) 24 octobre 2001 (2001-10-24)  page 3, ligne 4 - ligne 34; revendications 1-6 ---	1-4, 15-18, 20,21
X	WO 99 03579 A (UNIV NORTHWESTERN) 28 janvier 1999 (1999-01-28) revendications 1-22 ---	1-4,15, 16,20,21
X	US 5 433 933 A (KONDOH SHIROH ET AL) 18 juillet 1995 (1995-07-18) revendications 1-6 ---	1-4, 15-21
X	US 5 514 355 A (ESHITA AKINORI ET AL) 7 mai 1996 (1996-05-07) colonne 2, ligne 42 -colonne 3, ligne 14; revendications 1-7 ---	1-4, 15-21
A	US 5 427 989 A (KANESAKA HIROYUKI ET AL) 27 juin 1995 (1995-06-27) revendications 1-17 -----	1-23

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 02/04019

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1166856	A	02-01-2002	CA 2351815 A1 EP 1166856 A2 JP 2002079107 A US 2002016259 A1	28-12-2001 02-01-2002 19-03-2002 07-02-2002
EP 0555889	A	18-08-1993	JP 3044622 B2 JP 3089942 A JP 2621998 B2 JP 3131345 A JP 2936416 B2 JP 3135437 A JP 2562702 B2 JP 3202157 A EP 0555889 A1 AU 627924 B2 AU 6137890 A CA 2024154 A1 DE 69023437 D1 DE 69023437 T2 DE 69025632 D1 DE 69025632 T2 EP 0415410 A1 US 5270024 A	22-05-2000 15-04-1991 18-06-1997 04-06-1991 23-08-1999 10-06-1991 11-12-1996 03-09-1991 18-08-1993 03-09-1992 23-05-1991 01-03-1991 14-12-1995 18-04-1996 04-04-1996 14-08-1996 06-03-1991 14-12-1993
WO 9929400	A	17-06-1999	WO 9929400 A1 AU 5784798 A EP 1044056 A1 JP 2001525241 T	17-06-1999 28-06-1999 18-10-2000 11-12-2001
US 6047544	A	11-04-2000	JP 2000051707 A	22-02-2000
US 6013171	A	11-01-2000	WO 0102514 A1 AU 3545099 A EP 1192237 A1 NO 20016325 A US 6284127 B1 ZA 9900691 A CA 2387121 A1	11-01-2001 22-01-2001 03-04-2002 21-12-2001 04-09-2001 26-07-1999 11-01-2001
EP 1147801	A	24-10-2001	DE 10020100 A1 AU 3877501 A BR 0101550 A CA 2344735 A1 CN 1320475 A CZ 20011396 A3 EP 1147801 A1 JP 2002001067 A PL 347148 A1 US 2002039550 A1	31-10-2001 25-10-2001 20-11-2001 22-10-2001 07-11-2001 17-04-2002 24-10-2001 08-01-2002 05-11-2001 04-04-2002
WO 9903579	A	28-01-1999	WO 9903579 A1	28-01-1999
US 5433933	A	18-07-1995	JP 2939484 B2 JP 3193139 A JP 2901295 B2 JP 3196842 A JP 3114982 B2 JP 4040239 A	25-08-1999 22-08-1991 07-06-1999 28-08-1991 04-12-2000 10-02-1992

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 02/04019

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5433933	A		JP 3026355 B2	27-03-2000
			JP 4215846 A	06-08-1992
			AU 634005 B2	11-02-1993
			AU 6828190 A	29-08-1991
			CA 2032799 A1	22-06-1991
			DE 69030161 D1	17-04-1997
			DE 69030161 T2	14-08-1997
			EP 0434063 A1	26-06-1991
US 5514355	A	07-05-1996	JP 2969843 B2	02-11-1999
			JP 4078445 A	12-03-1992
			JP 4210244 A	31-07-1992
			JP 4222635 A	12-08-1992
			AU 651601 B2	28-07-1994
			AU 8110591 A	23-01-1992
			CA 2046951 A1	20-01-1992
			DE 69129283 D1	28-05-1998
			EP 0467363 A1	22-01-1992
US 5427989	A	27-06-1995	JP 3185448 B2	09-07-2001
			JP 6262088 A	20-09-1994